

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Requested document:	<a href="#">DE19650500 click here to view the pdf document</a>
---------------------	--

## Doped, pyrogenically prepared oxides

Patent Number: ☒ [US6328944](#)

Publication date: 2001-12-11

Inventor(s): GOLCHERT RAINER (DE); KATUSIC STIPAN (DE); MANGOLD HELMUT (DE); JANZON KARLHEINZ (DE)

Applicant(s): DEGUSSA (US)

Requested Patent: ☒ [DE19650500](#)

Application Number: US19970982369 19971202

Priority Number (s): DE19961050500 19961205

IPC Classification: C04B35/01

EC Classification: [A61K7/48](#), [B01J12/02](#), [B01J19/26](#), [B01J37/00B4D](#), [B01J37/10B](#), [B01J37/34B4](#), [C01B13/24](#), [C01B33/18B](#), [C01G23/07](#), [C08K3/22](#), [C09C1/00](#), [C09C1/30](#)

Equivalents: [CA2223377](#), ☒ [EP0850876](#), [B1](#), ☒ [JP10167717](#)

### Abstract

Doped, pyrogenically prepared oxides of metals and/or non-metals which are doped with one or more doping components in an amount of 0.00001 to 20 wt. %. The doping component may be a metal and/or non-metal or an oxide and/or a salt of a metal and/or a non-metal. The BET surface area of the doped oxide may be between 5 and 600 m<sup>2</sup>/g. The doped pyrogenically prepared oxides of metals and/or non-metals are prepared by adding an aerosol which contains an aqueous solution of a metal and/or non-metal to the gas mixture during the flame hydrolysis of vaporizable compounds of metals and/or non-metals

Data supplied from the esp@cenet database - I2



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 196 50 500 A 1

21 Aktenzeichen: 196 50 500.3  
22 Anmeldetag: 5. 12. 96  
43 Offenlegungstag: 10. 6. 98

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 01 G 1/02  
C 09 C 3/00  
B 01 J 37/00  
A 61 K 7/00  
C 08 K 3/22  
C 09 K 21/02  
F 16 L 59/00  
C 09 G 1/02  
// C09D 7/12,17/00

DE 196 50 500 A 1

71 Anmelder:  
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

72 Erfinder:  
Mangold, Helmut, Dr., 63517 Rodenbach, DE;  
Golchert, Rainer, 65779 Kelkheim, DE; Katusic,  
Stipan, 65779 Kelkheim, DE; Janzon, Karlheinz, Dr.,  
63571 Gelnhausen, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE 1 95 14 202 A1  
EP 07 03 188 A1  
EP 06 81 989 A1  
WO 90 14 307

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,  
4.Aufl., Bd.18, S.653, Bd.21, S.464,467,469-471;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

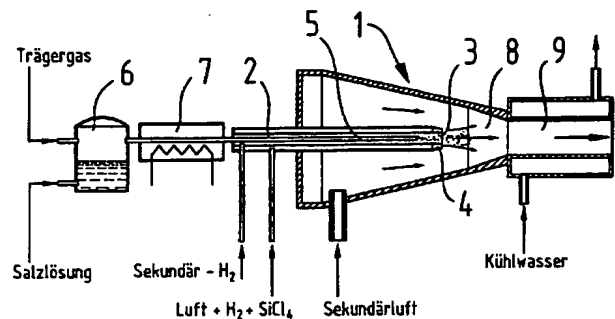
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Dotierte, pyrogen hergestellte Oxide

57 Dotierte, pyrogen hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden, welche mit einer oder mehreren Dotierungskomponenten in einer Menge von 0,00001 bis 20 Gew.-% dotiert sind. Die Dotierungskomponente kann ein Metall oder/und Metalloid oder ein Oxid und/oder ein Salz eines Metalls oder/und Metalloids sein. Die BET-Oberfläche des dotierten Oxids kann zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g liegen.

Die dotierten pyrogen hergestellten Oxide von Metallen und/oder Metalloiden werden hergestellt, indem man bei der Flammenhydrolyse von verdampfenden Verbindungen von Metallen und/oder Metalloiden dem Gasgemisch eine Aerosol, welches eine wäßrige Lösung eines Metalls und/oder Metalloids enthält, zusetzt.

Die dotierten pyrogen hergestellten Oxide können zum Beispiel als Füllstoff eingesetzt werden.



DE 196 50 500 A 1

Die Erfindung betrifft dotierte, pyrogen hergestellte Oxide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Es ist bekannt, pyrogen hergestellte Oxide mit Metallsalzen oder Metalloxiden zu belegen, indem man die pyrogen hergestellten Oxide mit wäßrigen Lösungen von Metallsalzen vermischt und anschließend trocknet und/oder kalzinert.

Derartig hergestellte Produkte haben den Nachteil, daß a) die Dotierungssubstanz nicht homogen im ganzen Primärpartikel verteilt ist oder, daß b) – je nach Art der Dotierung – Inhomogenitäten in der Mischung auftreten. So können nach der Dotierung und Kalzinierung die Primärpartikel der Dotierungssubstanz separiert und in viel größerem Durchmesser als die Primärpartikel der pyrogenen Oxide vorliegen.

Es bestand somit die Aufgabe pyrogen hergestellte Oxide mit einer weiteren Substanz homogen zu dotieren, und gleichzeitig zu vermeiden, daß neben den Primärpartikeln des pyrogenen hergestellten Oxids separat Primärpartikel der Dotierungssubstanz bzw. Oxide der Dotierungssubstanz vorliegen.

Gegenstand der Erfindung sind dotierte, pyrogen hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Basiskomponente pyrogen, mittels Flammenhydrolyse hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden sind, die mit mindestens einer Dotierungskomponente von 0,00001 bis 20 Gew.-% dotiert sind, wobei die Dotierungsmenge vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 000 ppm liegen kann, und die Dotierungskomponente ein Metalloid und/oder Metall oder ein Metalloidsalz und/oder Metallsalz oder ein Oxid eines Metalls und/oder Metalloids ist, und die BET-Oberfläche der dotierten Oxide zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g liegt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der dotierten, pyrogen hergestellten Oxide von Metallen und/oder Metalloiden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in eine Flamme, wie sie zur Herstellung von pyrogenen Oxiden mittels Flammenhydrolyse in bekannter Weise benutzt wird, ein Aerosol einspeist, dieses Aerosol vor der Reaktion mit dem Gasgemisch der Flammenoxidation bzw. Flammenhydrolyse homogen mischt, das Aerosol-Gasgemisch in einer Flamme abreagieren läßt und die entstandenen dotierten pyrogen hergestellten Oxide in bekannter Weise vom Gasstrom abtrennt, wobei als Ausgangsprodukt des Aerosols eine Salzlösung oder Suspension, die die Komponente der zu dotierenden Substanz, die ein Metallsalz- oder Metalloidsalz oder Mischungen von beiden oder eine Suspension einer unlöslichen Metall- oder Metalloidverbindung sein kann, enthält, dient, wobei das Aerosol durch Vernebelung mittels einer Zweistoffdüse oder durch einen Aerosolgenerator vorzugsweise nach der Ultraschallmethode hergestellt wird.

Das Aerosol kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mittels einer Vorrichtung, wie sie in der Fig. 1 dargestellt ist, zugeführt werden. Dabei können für die Gas- und Aerosol-Zufuhr auch die Leitungen vertauscht sein.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man das Aerosol mittels einer Ringdüse, die in einem beliebigen Winkel, vorzugsweise senkrecht, zum Hauptgasstrom angeordnet ist, zugeführt werden.

Als Basiskomponente können die Metalloide/Metalle Aluminium, Niob, Titan, Wolfram, Zirkon, Germanium, Bor und/oder Silicium eingesetzt werden.

Als Dotierkomponente können Metalle und/oder Metalloide und deren Verbindungen, soweit sie in einer flüssigen Lösung löslich oder suspendierbar sind, eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform können Verbindungen von Übergangsmetallen und/oder Edelmetallen eingesetzt werden.

Beispielsweise können Cer- und Kaliumsalze als Dotierungskomponenten eingesetzt werden.

Das Verfahren der Flammenhydrolyse zur Herstellung von pyrogenen Oxiden ist aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 bekannt.

Durch die feine Verteilung der Dotierungskomponente im Aerosol, sowie die hohen Temperaturen (1000 bis 2400°C) bei der anschließenden Flammenhydrolyse, bei der die Dotierungskomponenten unter Umständen weiter zerkleinert und/oder aufgeschmolzen werden, liegt das Dotierungsmedium während der Genese des pyrogenen Oxids feinverteilt in der Gasphase vor, so daß ein homogener Einbau der Dotierungskomponente in das pyrogene hergestellte Oxid möglich ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, alle bekannten pyrogen hergestellten Oxide (z. B. SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) mit anderen Metall- oder Metalloxiden oder deren Mischungen zu dotieren. Das erfindungsgemäße Verfahren hat mehrere Vorteile: Durch die Wahl geeigneter Dotierungskomponenten kann man die Aggregat- bzw. Agglomeratstruktur des pyrogenen Oxids beeinflussen.

Weiterhin kann man den pH-Wert des pyrogenen Oxids beeinflussen.

Katalytisch aktive Substanzen (z. B. Cer oder Edelmetalle), die als Dotierungskomponente eingesetzt werden, können nahezu homogen in dem pyrogenen hergestellten Oxid verteilt werden.

Auch die Phasenumwandlung bei pyrogen hergestellten Oxiden, beispielsweise von Rutil zu Anatas im pyrogen hergestellten Titanoxid, kann durch Dotierung beeinflußt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Eigenschaftskombinationen von pyrogen hergestellten Oxiden, die bisher nicht oder nur schwierig d. h. beispielsweise in Verfahren, die mehrere Stufen erfordern, zugänglich waren, erreicht werden.

Die erfindungsgemäß dotierten, pyrogen hergestellten Oxide von Metallen und/oder Metalloiden können als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial zum Polieren von Metall- bzw. Siliciumscheiben in der Elektroindustrie (CMP-Anwendungen), als keramischer Grundstoff, in der Elektronikindustrie, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie als Wärmedämmmaterial etc. verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem Brenner von für die Herstellung von pyrogenen Oxiden bekannter Bauart für die Zufuhr des Aerosols zusätzlich ein Rohr, vorzugsweise axial, angeordnet ist, wobei das Rohr vor der Düse des Brenners endet.

## Beispiele

Die Brenneranordnung, die in den Beispielen 1 bis 4 verwendet wird, ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Gemäß Fig. 1 ist das Kernstück der Apparatur der Brenner 1 bekannter Bauart wie er zur Herstellung von pyrogenen Oxiden üblicherweise verwendet wird.

Der Brenner 1 besteht aus dem Zentralrohr 2, das in die Düse 3, aus welcher der Hauptgasstrom in den Brennerraum strömt und dort abbrennt, mündet. Die innere Düse ist von der weiteren Ringdüse 4 (Manteldüse), aus der zur Vermeidung von Anbackungen Ring- oder Sekundär-Wasserstoff ausströmt, umgeben.

Erfindungsgemäß befindet sich in dem Zentralrohr 2 das Axialrohr 5, das einige Zentimeter vor der Düse 3 des Zentralrohrs 2 endet. In das Axialrohr 5 wird das Aerosol eingespeist, wobei auf der letzten Strecke des Zentralrohrs 2 der Aerosol-Gasstrom des Axialrohrs 5 mit dem Gasstrom des Zentralrohrs 2 homogen gemischt wird.

Das Aerosol wird in dem Aerosol-Generator 6 (Ultraschallvernebler) erzeugt. Als Aerosoledukt wird eine wässrige Salzlösung, die das zu dotierende Metall oder Metalloid als Salz in gelöster oder dispergierter/suspendierter Form enthält, verwendet.

Das von dem Aerosol-Generator 6 erzeugte Aerosol wird mittels eines Traggasstromes durch die Heizzone 7, wo das Wasser verdampft und in der Gasphase kleine Salzkristalle in feinverteilter Form zurückbleiben, geleitet.

## Beispiel 1 (ohne Dotierung)

4,44 kg/h  $\text{SiCl}_4$  werden bei ca.  $130^\circ\text{C}$  verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich  $3 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Primär-Wasserstoff und  $8,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.

In die Manteldüse, die die Zentralsdüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen  $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Mantel- oder Sekundär-Wasserstoff eingespeist.

In den Brennerraum werden zusätzlich  $12 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Sekundär-Luft eingespeist.

Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol besteht aus Wasserdampf, der durch Ultraschallvernebelung von reinem destilliertem Wasser in dem Aerosolgenerator in einer Menge von  $195 \text{ g/h}$  erzeugt wird.

Der vernebelte Wasserdampf wird mit Hilfe des Traggases von ca.  $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das Aerosol bei einer Temperatur um  $180^\circ\text{C}$  in Gas übergeht.

Am Brennermund (Düse 3) beträgt die Temperatur des Gasgemisches ( $\text{SiCl}_4$ -Luft-Wasserstoff, Wasserdampf- bzw. Wasser-Aerosol)  $150^\circ\text{C}$ .

Die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdrucks am Flammrohr durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf ca.  $100$  bis  $160^\circ\text{C}$  abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

Die Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftenden Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Weitere analytische Daten der erhaltenen pyrogenen Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

## Beispiel 2: (Dotierung mit Cer)

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben:

Es werden  $4,44 \text{ kg/h}$   $\text{SiCl}_4$  bei ca.  $130^\circ\text{C}$  verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich  $3 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Primär-Wasserstoff und  $8,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.

In die Manteldüse, die die Zentralsdüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen  $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Mantel- oder Sekundär-Wasserstoff eingespeist.

In den Brennerraum werden zusätzlich  $12 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Sekundär-Luft eingespeist.

Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol ist ein Cersalz-Aerosol, welches durch Ultraschallvernebelung einer  $5\%$  wässrigen  $\text{Ce(III)-Chlorid-Lösung}$  in dem Aerosol-Generator in einer Menge von  $210 \text{ g/h}$  erzeugt wird.

Das Cersalz-Aerosol wird mit Hilfe des Traggases von  $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das Aerosol bei Temperaturen um ca.  $180^\circ\text{C}$  in ein Gas und ein Salzkristall-Aerosol übergeht.

Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches ( $\text{SiCl}_4$ -Luft-Wasserstoff, Aerosol)  $180^\circ\text{C}$ .

Die Reaktionsgase und die entstandene mit Cer dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdrucks durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf ca.  $100$  bis  $160^\circ\text{C}$  abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Gasstrom abgetrennt.

Die dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftenden Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der dotierten, pyrogen hergestellten Kieselsäure beträgt  $143 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Weitere analytische Daten der erhaltenen pyrogenen Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

## Beispiel 3 (ohne Dotierung)

$4,44 \text{ kg/h}$   $\text{SiCl}_4$  werden bei ca.  $130^\circ\text{C}$  verdampft und in das Zentralrohr des Brenners überführt. In das Zentralrohr

werden zusätzlich 3 Nm<sup>3</sup>/h Primär-Wasserstoff und 8,7 Nm<sup>3</sup>/h Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.

In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Mantel- oder Sekundär-Wasserstoff eingespeist.

5 In den Brennerraum werden zusätzlich 12 Nm<sup>3</sup>/h Sekundär-Luft eingespeist.

Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol besteht aus Wasserdampf, der durch Ultraschallvernebelung von reinem destilliertem Wasser in dem Aerosolgenerator in einer Menge von 210 g/h erzeugt wird.

Das Aerosol wird mit Hilfe des Traggases von ca. 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das Aerosol bei Temperaturen um ca. 180°C in Gas übergeht.

10 Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl<sub>4</sub>-Luft-Wasserstoff, Wasserdampf- bzw. Wasser-Aerosol) 180°C.

Die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf ca. 100 bis 160°C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Gasstrom abgetrennt.

15 Die Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftenden Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 215 m<sup>2</sup>/g.

Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Weitere analytische Daten der erhaltenen pyrogenen Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

20

#### Beispiel 4: (Dotierung mit Cer)

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben:

Es werden 4,44 kg/h SiCl<sub>4</sub> bei ca. 130°C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 3 Nm<sup>3</sup>/h Primär-Wasserstoff und 8,7 Nm<sup>3</sup>/h Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr. In die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Mantel- oder Sekundär-Wasserstoff eingespeist.

In den Brennerraum werden zusätzlich 12 Nm<sup>3</sup>/h Sekundär-Luft eingespeist.

30 Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol ist ein Cersalz-Aerosol, welches durch Ultraschallvernebelung aus einer 5% wäßrigen Cer(III)-Chlorid-Lösung im Aerosol-Generator in einer Menge von 205 g/h erzeugt wird.

Das Cersalz-Aerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das Aerosol bei Temperaturen um ca. 180°C in ein Gas und ein Salzkristall-Aerosol übergeht.

35 Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl<sub>4</sub>-Luft-Wasserstoff, Aerosol) 180°C.

Die Reaktionsgase und die entstandene mit Cer dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf ca. 100 bis 160°C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Gasstrom abgetrennt.

40 Die dotierte, pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftende Salzsäurereste von der pyrogenen Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der dotierten pyrogenen Kieselsäure beträgt 217 m<sup>2</sup>/g.

Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Weitere analytische Daten der erhaltenen pyrogenen Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

45

#### Beispiel 5: (Dotierung mit Kaliumsalzen)

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei als Salzlösung eine 0,5%-wäßrige Kaliumchloridlösung eingesetzt wird.

50 Es werden 4,44 kg/h SiCl<sub>4</sub> bei ca. 130°C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 3 Nm<sup>3</sup>/h Primär-Wasserstoff und 8,7 Nm<sup>3</sup>/h Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.

In die die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Mantel- oder Sekundär-Wasserstoff eingespeist.

55 Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol ist ein Kaliumsalz-Aerosol, welches durch Ultraschallvernebelung einer 0,5% wäßrigen Kaliumchlorid-Lösung in dem Aerosol-Generator in einer Menge von 215 g/h erzeugt wird.

Das Kaliumsalz-Aerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das Aerosol bei Temperaturen um 180°C in ein Gas und ein Salzkristall-Aerosol übergeht.

60 Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl<sub>4</sub>-Luft-Wasserstoff, Aerosol) 180°C.

Die Reaktionsgase und die entstandene mit Kalium dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160°C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Gasstrom abgetrennt.

65 Die dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftenden Salzsäurereste von der pyrogenen Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der dotierten pyrogenen Kieselsäure beträgt 199 m<sup>2</sup>/g.

Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Weitere analytische Daten der erhaltenen pyrogenen

# DE 196 50 500 A 1

Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung dotierter pyrogener Kieselsäuren.

Nr.	SiCl <sub>4</sub> kg/h	Primär- luft Nm <sup>3</sup> /h	Sek- luft Nm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> Kern Nm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> Mantel Nm <sup>3</sup> /h	N <sub>2</sub> Mantel Nm <sup>3</sup> /h	Gas- Temp. C	Salz- lösung	Aerosol menge kg/h	Luft Aeros. Nm <sup>3</sup> /h	BET m <sup>2</sup> /g
Dotierung mit Calciumsalz und Vergleichsbeispiele											
1	4,44	8,0	12	3	0,5	0,3	150	nur H <sub>2</sub> O	0,195	0,5	150
2	4,44	8,0	12	3	0,5	0,3	180	5%CeCl <sub>3</sub>	0,210	0,5	143
3	4,44	8,7	12	3	0,5	0,3	180	nur H <sub>2</sub> O	0,210	0,5	215
4	4,44	8,7	12	3	0,5	0,3	180	5%CeCl <sub>3</sub>	0,205	0,5	217
Dotierung mit Kaliumsalz und Vergleichsbeispiele											
3	4,44	8,7	12	3	0,5	0,3	180	nur H <sub>2</sub> O	0,210	0,5	215
5	4,44	8,7	12	3	0,5	0,3	180	0,5%KCl	0,215	0,5	199

Erläuterung: Primärluft = Luftmenge im Zentralrohr; Sek-Luft = Sekundärluft; H<sub>2</sub>-Kern = Wasserstoff im Zentralrohr; Gas-Temp. = Gastemperatur an der Düse des Zentralrohres; Aerosolmenge = Massenstrom der in Aerosolform überführten Salzlösung; Luft-Aerosol = Traggasmenge (Luft) des Aerosols



Tabelle 2

Analytische Daten der nach Beispiel 1 bis 5 erhaltenen Proben

Nr.	BET [m <sup>2</sup> /g]	Ce Gew. µg/g	K Gew. µg/g	Cl- Gehalt ppm	TV Gew. %	GV Gew. %	Cl ppm	Grindo meter µm	Sedi Vol Vol%	Effekt ivität	pH 4% Sus.	Stampf dichte g/l	Verdickung in Ludopal [mPas]
Dotierung mit Cersalz und Vergleichsbeispiele													
1	150	--			0,19	1,29		18	0	697	3,98	27	1745
2	143	1860	< 5		0,09	1,33		20	0	690	3,93	26	1990
3	215	84	< 5	45	0,27	1,87	45	18	11	422	4,00	25	3390
4	217	2350	< 5	112	0,22	2,23	112	40	50	548	3,67	29	3680
Dotierung mit Kaliumsahz und Vergleichsbeispiele													
3	215		< 5	45	0,27	1,87	45	18	11	422	4,00	25	3390
5	199		300	55	0,32	1,86	55	60	50	451	4,83	32	2575

Erläuterung: Cergehalt als Ce in µg/g (ppm); Kaliumgehalt als K in µg/g (ppm); TV = Trocknungsverlust (2h bei 105 °C, in Anlehnung an DIN/ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21); GV = Glühverlust (2h bei 1000 °C, in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23, bezogen auf die 2h bei 105 °C getrocknete Substanz); Grindometer = Grindometerwert. Sedi-Vol = Sedimentvolumen; Effektivität = Trübungsmessung: Die Methode der Effektivitätsbestimmung (Trübungsmessung) ist beschrieben in Patentschrift DE 44 00 170; die nach der gleichen Methode hergestellte Suspension wird nach weiteren 5 Minuten Wartezeit zur Sedimentvolumenbestimmung benutzt; Stampfdichte in Anlehnung an DIN/ISO 787/IX, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt). Verdickung in Polyester-Bezugssystem: Beschrieben in EP-A 0 015 315

# DE 196 50 500 A 1

Fig. 2 zeigt eine EM-Aufnahme der pyrogenen Kieselsäure, hergestellt nach Beispiel 3 (ohne Dotierung).

Fig. 3 zeigt eine EM-Aufnahme der pyrogenen Kieselsäure, hergestellt nach Beispiel 4 (Dotierung mit Cersalz).

Erkennbar ist, daß bei der Dotierung mit Cersalz die Aggregat- bzw. Agglomeratstruktur verändert wird. Es entstehen bei der Dotierung größer zusammenhängende Strukturen.

- 5 Die analytischen Daten der Kieselsäure gemäß Beispiel 4 zeigen gegenüber der Kieselsäure gemäß Beispiel 3 ein erhöhtes Sedimentvolumen und deutlich erhöhte Effektivitätswerte. Dies deutet ebenfalls auf eine Vergrößerung der Aggregat- bzw. Agglomeratstruktur hin.

Weiterhin kann man mit der erfindungsgemäßen, mit Cer dotierten Kieselsäure in ungesättigten Polyesterharzen eine deutliche Verbesserung der Verdickungswirkung erzielen.

10

## Patentansprüche

1. Dotierte pyrogen hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Basiskomponente pyrogen, mittels Flammenhydrolyse hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden sind, welche mit mindestens einer Dotierungskomponente von 0,00001 bis 20 Gew.-% dotiert sind, wobei die Dotierungsmenge vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 000 ppm liegen kann, und die Dotierungskomponente ein Metallloid und/oder Metall oder ein Salz oder ein Oxid eines Metalls oder Metalloids ist, und die BET-Oberfläche der dotierten Oxide zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g liegt.
2. Verfahren zur Herstellung von pyrogen hergestellten Oxiden von Metallen und/oder Metalloiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine Flamme, wie sie zur Herstellung von pyrogenen Oxiden mittels Flammenhydrolyse benutzt wird, ein Aerosol einspeist, dieses Aerosol vor der Reaktion mit dem Gasgemisch der Flammenoxidation bzw. Flammenhydrolyse homogen mischt, das Aerosol-Gasgemisch in einer Flamme abreagieren läßt und die entstandenen dotierten pyrogen hergestellten Oxide in bekannter Weise vom Gasstrom abtrennt, wobei als Ausgangsprodukt des Aerosols eine Salzlösung oder Suspension, die die Komponente der zu dotierenden Substanz, die ein Metallsalz- oder Metalloidsalz oder Mischungen von beiden oder eine Suspension einer unlöslichen Metall- oder Metalloidverbindung sein kann, enthält, dient, wobei das Aerosol durch Vernebelung mittels einer Zweistoffdüse oder durch einen Aerosolgenerator vorzugsweise nach der Ultraschallvernebelung hergestellt wird.
3. Verwendung der dotierten pyrogenen Oxide gemäß Anspruch 1 als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial (CMP-Anwendungen), als keramischen Grundstoff, in der Elektroindustrie, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzestabilisierung, in der Lackindustrie und als Wärmedämmmaterial.
4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Brenner von für die Herstellung von pyrogenen Oxiden bekannter Bauart für die Zufuhr des Aerosols zusätzlich ein Rohr, vorzugsweise axial, angeordnet ist, wobei das Rohr vor der Düse des Brenners endet.

40

45

50

55

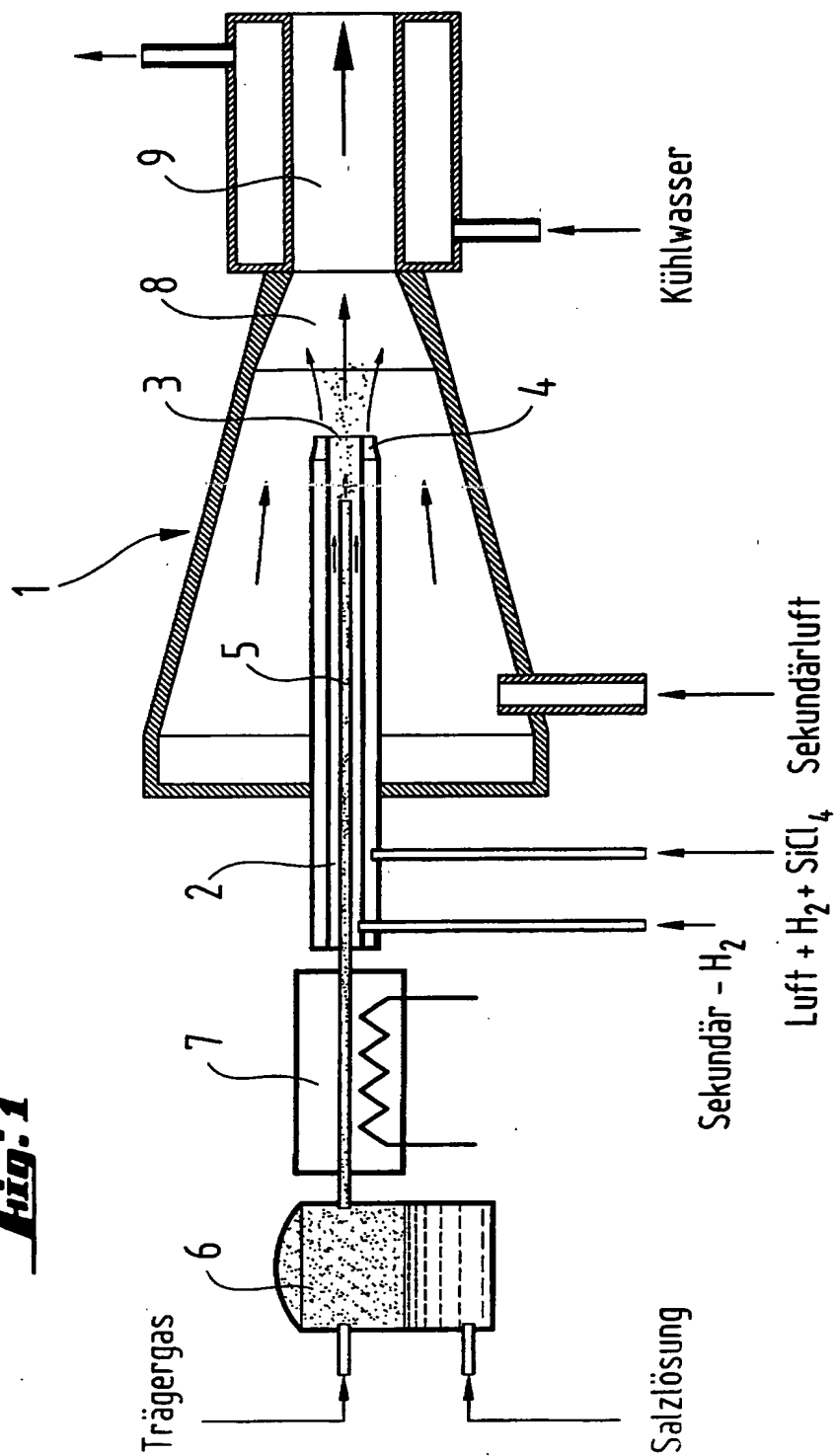
60

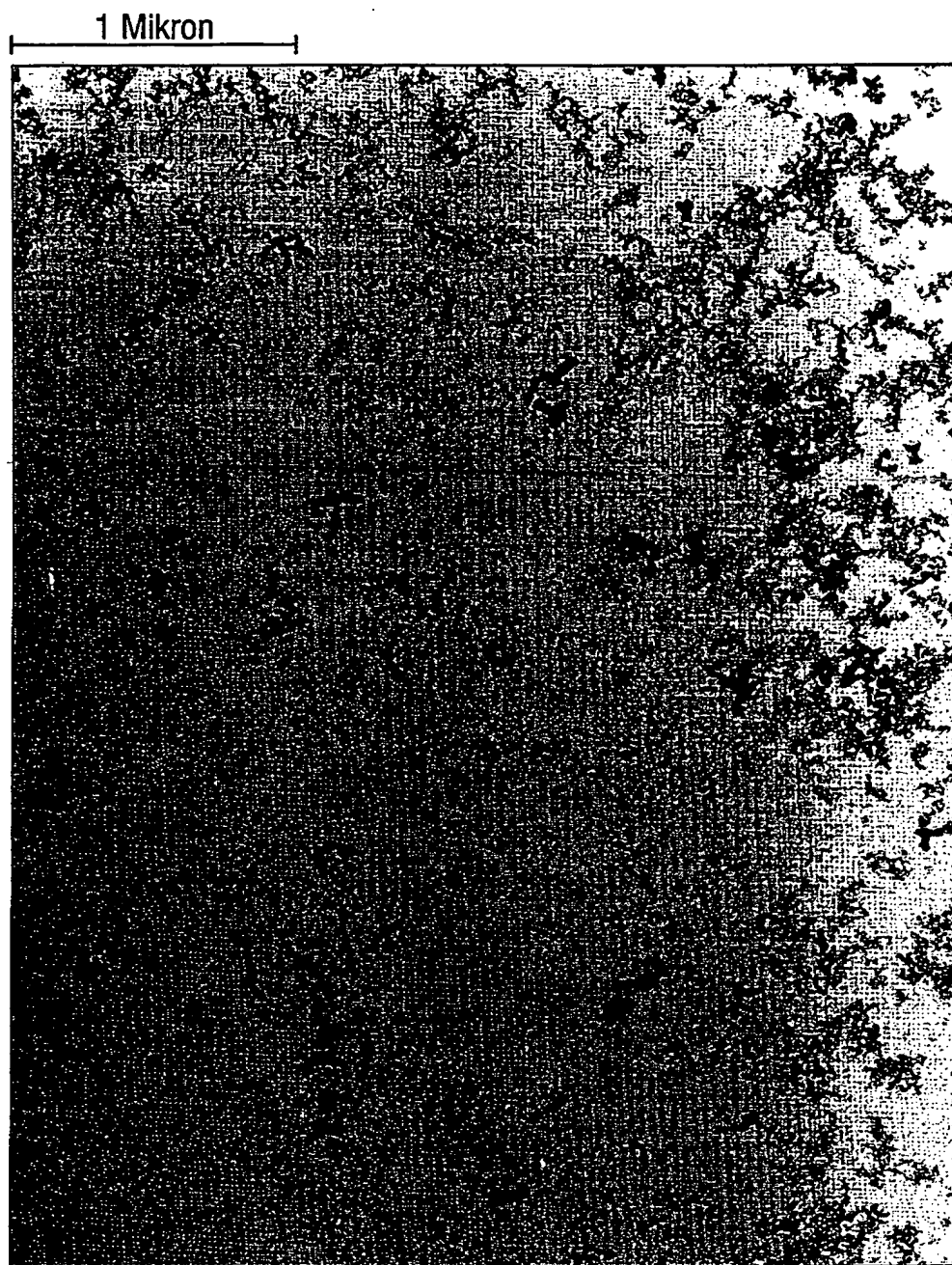
65

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

**Fig. 1**





***Fig. 2***



***Fig. 3***